



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 19/02, 19/46</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05238</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 45%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04548</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1998 (21.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 32 381.2 25. Juli 1997 (25.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH- LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leimkaul 14, D-51143 Köln (DE). DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstück 13, D-65343 Eltville (DE).</p> </td> <td style="width: 55%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04548</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1998 (21.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 32 381.2 25. Juli 1997 (25.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH- LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leimkaul 14, D-51143 Köln (DE). DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstück 13, D-65343 Eltville (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04548</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1998 (21.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 32 381.2 25. Juli 1997 (25.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCH- LAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leimkaul 14, D-51143 Köln (DE). DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstück 13, D-65343 Eltville (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL DISPLAY PROVIDED WITH ACTIVE- MATRIX ELEMENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: FERROELEKTRISCHE FLÜSSIGKRISTALLANZEIGE MIT AKTIVEN MATRIX ELEMENTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a liquid crystal and active-matrix display containing ferroelectric liquid crystal which features a "spontaneous bookshelf" geometry.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Ferroelektrisches Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay, enthaltend einen ferroelektrischen Flüssigkristall, der eine "spontaneous-bookshelf"-Geometrie ausbildet.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Montenegro	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Ferroelektrische Flüssigkristallanzeige mit aktiven Matrix Elementen

5 Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit auch optisch aktive geneigte smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

10 Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen
15 Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale
20 smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein.

25 Die einzelnen Bildelemente (Pixel) eines LC Displays sind üblicherweise in einer x,y Matrix angeordnet, die durch die Anordnung je einer Serie von Elektroden (Leiterbahnen) entlang der Reihen und der Spalten an der Unter- bzw. Oberseite des Displays gebildet wird. Die Kreuzungspunkte der horizontalen
30 (Reihen-) und vertikalen (Spalten-) Elektroden bilden adressierbare Pixel.

Diese Anordnung der Bildpunkte bezeichnet man üblicherweise als eine passive Matrix. Zur Adressierung wurden verschiedene Multiplex-Schemata entwickelt, wie beispielsweise in Displays 1993, Vol. 14, Nr. 2, S. 86-93 und Kontakte 1993 (2), S. 3-14 beschrieben. Die passive Matrixadressierung hat den Vorteil einer einfacheren Herstellung und damit verbundenen geringen Herstellkosten, jedoch den Nachteil, daß die passive Adressierung immer nur zeilenweise erfolgen kann, was dazu führt, daß die Adressierungszeit des gesamten Bildschirms bei N Zeilen, das N-fache der Zeilenadressierungszeit beträgt. Bei üblichen Zeilenadressierungszeiten von ca. 50 Mikrosekunden bedeutet das eine Bildschirmadressierungszeit von ca. 60 Millisekunden bei z.B. HDTV Norm (High Definition TV, 1152 Zeilen), d.h. einer maximalen Bildfrequenz von ca. 16 Hz, zu langsam für bewegte Bilder. Zudem ist die Darstellung von Graustufen schwierig. Auf der FLC-Konferenz in Brest, Frankreich (20.-24 Juli 1997, siehe Abstract Book) wurde ein passives FLC Display mit digitalen Graustufen vorgestellt, bei dem jeder der RGB Bildpunkte (RGB= red, green, blue) in Unterpunkte unterteilt wurde, wodurch vermittels partiellem Schalten die Darstellung von Grauwerten in digitaler Form ermöglicht wird. Der Nachteil dieser Methode ist eine starke Erhöhung der Anzahl benötigter Bildschirmtreiber und damit der Kosten (im Fall des obigen Bildschirm werden dreimal so viele Treiber benötigt, wie bei einem normalen FLC Display ohne digitale Graustufen).

Bei der sogenannten Aktivmatrix-Technologie (AMLCD) wird üblicherweise ein nicht-strukturiertes Substrat mit einem Aktivmatrix-Substrat kombiniert. An jedem Pixel des Aktivmatrixsubstrates ist ein elektrisch nichtlineares Element, beispielsweise ein Dünnschichttransistor, integriert. Bei dem nichtlinearen Element kann es sich auch um Dioden, Metall-Insulator-Metall u.ä. Elemente handeln, die vorteilhaft mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden und in der einschlägigen Literatur beschrieben sind (s. z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur).

Aktivmatrix-LCD werden üblicherweise mit nematischen Flüssigkristallen im TN- (twisted nematics), ECB- (electrically controlled birefringence), VA- (vertically aligned) oder IPS- (in plane switching) Modus betrieben. In jedem Fall wird durch die aktive Matrix an jedem Bildpunkt ein elektrisches Feld individueller Stärke erzeugt, das eine Orientierungsänderung und damit eine Änderung der Doppelbrechung erzeugt, die wiederum im polarisierten Licht optisch sichtbar ist. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren ist die mangelnde Videofähigkeit, d.h. die zu langsamen Schaltzeiten nematischer Flüssigkristalle.

Unter anderem aus diesem Grunde wurden Flüssigkristallanzeigen, die auf der Kombination aus ferroelektrischen Flüssigkristallmaterialien und aktiven Matrix Elementen beruhen, z.B. in WO 97/12355, Ferroelectrics 1996, 179, 141-152 oder bei W.J.A.M. Hartmann (Dissertation, Eindhoven 1992) vorgeschlagen.

Im letzteren Fall wird eine Kombination aus der sogenannten 'Quasi-bookshelf Geometrie' (QBG) eines FLC und einer TFT (Thin-Film-Transistor) Aktivmatrix genutzt und damit gleichzeitig eine hohe Schaltgeschwindigkeit, Graustufen und hohe Transmission erzielt. Allerdings ist die QBG nicht über einen weiten Temperaturbereich stabil, da durch die Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke die feldinduziert Lagenstruktur aufbricht oder sich dreht.

Die in kommerziellen FLC-Displays verwendete kommerzialisierte 'Chevron'-Geometrie (C1 oder C2) besitzt zwar eine hinreichend hohe Temperaturstabilität, jedoch keine ausreichende Helligkeit, da der effektive Tiltwinkel stark von seinem optimalen Wert entfernt liegt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay (LCD) enthaltend einen ferroelektrischen Flüssigkristall, der eine "spontaneous bookshelf"-Geometrie (SBG) ausbildet. Diese wird nicht wie bei der QBG durch Anlegen elektrischer

Felder erzeugt und ist damit temperaturinstabil, sondern im Gegenteil über einen weiten Temperaturbereich stabil.

Die SBG wird erfindungsgemäß im Temperaturbereich der S_C -Phase ausgebildet.
Für eine Definition von "bookshelf" bzw. "spontaneous bookshelf" Geometrie siehe
z.B. J.W. Goodby et al., Ferroelectric Liquid Crystals, Gordon & Breach, Philadelphia
1992, "Introduction to Ferroelectric Liquid Crystals; und Mizutani et al. in Conference
Summaries, 6th Int. Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Brest, 1997, Seite
66.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine ferroelektrische Aktiv-Matrix-
Flüssigkristallanzeige mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall, wobei der
Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen enthält und wobei diese
mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen
und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil- oder perfluorierte
Seitenkette aufweist.

Das erfindungsgemäße ferroelektrische Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay ist in
hohem Maße praxistauglich, da es hohe Transmission, kurze Schaltzeit, Graustufen
und einen weiten Temperaturbereich miteinander vereinbart.

Weiterhin weist das erfindungsgemäße Aktivmatrix-FLC-Display keine "zig-zag"-
Deformationen auf, oder wenn, dann von derart geringer Ausprägung, daß sie nicht
ins Gewicht fallen.

Erfindungsgemäß eingesetzte Displays, weisen eine weitgehend aufrechte, d. h.
nicht geknickte ("non-chevron") smektische Lagenstruktur und einen hohen
effektiven Tiltwinkel von mehr als 15° auf, und damit eine hohe Helligkeit und einen
hohen Kontrast. Darüber hinaus können solche Displays vorteilhaft

Elektrodenabstände von im allgemeinen 1 bis 4 μm , bevorzugt mindestens 1,5 μm , besonders bevorzugt mindestens 1,8 μm , aufweisen und lassen sich dennoch bei Spannungen von ≤ 40 Volt, bevorzugt ≤ 30 V schalten, besonders bevorzugt ≤ 15 V, insbesondere ≤ 10 V.

5

Die spontane Polarisation des erfindungsgemäßen Aktiv-Matrix-FLCD liegt unterhalb 100 nC/cm², bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 30 nC/cm², besonders bevorzugt 0,5 bis 15 nC/cm², insbesondere im Bereich von 1 bis 9 nC/cm² bei der Betriebstemperatur des Displays, d.h. vorzugsweise bei 30°C.

10 Bevorzugt sind insbesondere Aktiv-Matrix-FLCD mit einem 'layer-leaning angle' von kleiner als 10°, einer Spontanpolarisation von von 1 bis 9 nC/cm², einem Schaltwinkel (gleich zweifacher Tiltwinkel) von 35-55°, enthaltend mindestens zwei mesogene Strukturen der Formel (I).

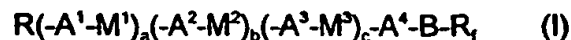
Bevorzugt sind insbesondere auch poly-Silikon-Aktiv-Matrix-FLCD mit einem 'layer-leaning angle' von kleiner als 10°, einer Spontanpolarisation von von 0,1 bis 30
15 Nanocoulomb pro Quadratzentimeter, einem Schaltwinkel (gleich zweifacher Tiltwinkel) von 35-55°, enthaltend mindestens zwei mesogene Strukturen der Formel (I).

Besonders bevorzugt sind Aktiv-Matrix-FLCD mit einem 'layer-leaning angle' von
20 kleiner als 10°, einer Spontanpolarisation von von 1 bis 9 Nanocoulomb pro Quadratzentimeter, einem Schaltwinkel (gleich zweifacher Tiltwinkel) von 35-55°, enthaltend eine FLC Mischung mit mindestens 10 Komponenten, davon mindestens fünf mesogene Strukturen der Formel (I), die mindestens zusammengekommen einen Gewichtsanteil von 30 % an der Mischung ausmachen.

25 Mesogen bedeutet im Sinne der Erfindung, daß die Verbindung allein oder in Mischung mit anderen mesogenen Verbindungen eine Flüssigkristallphase, vorzugsweise eine ferroelektrische, ausbildet.

Bevorzugt mesogene Verbindungen mit teil- oder perfluorierter Seitenkette sind solche der Formel (I),

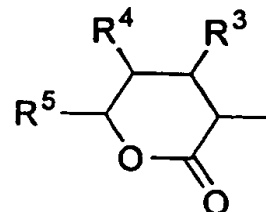
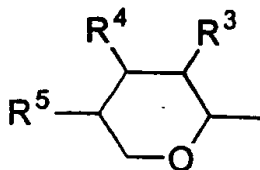
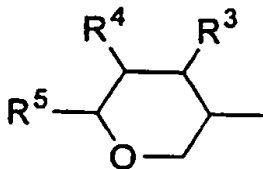
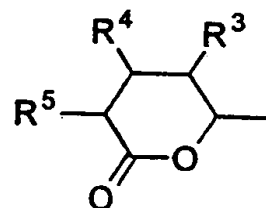
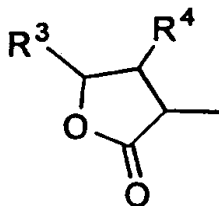
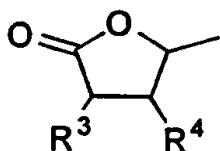
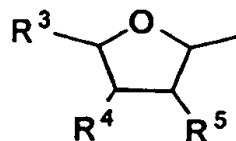
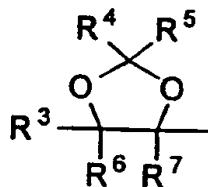
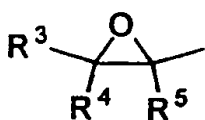
30



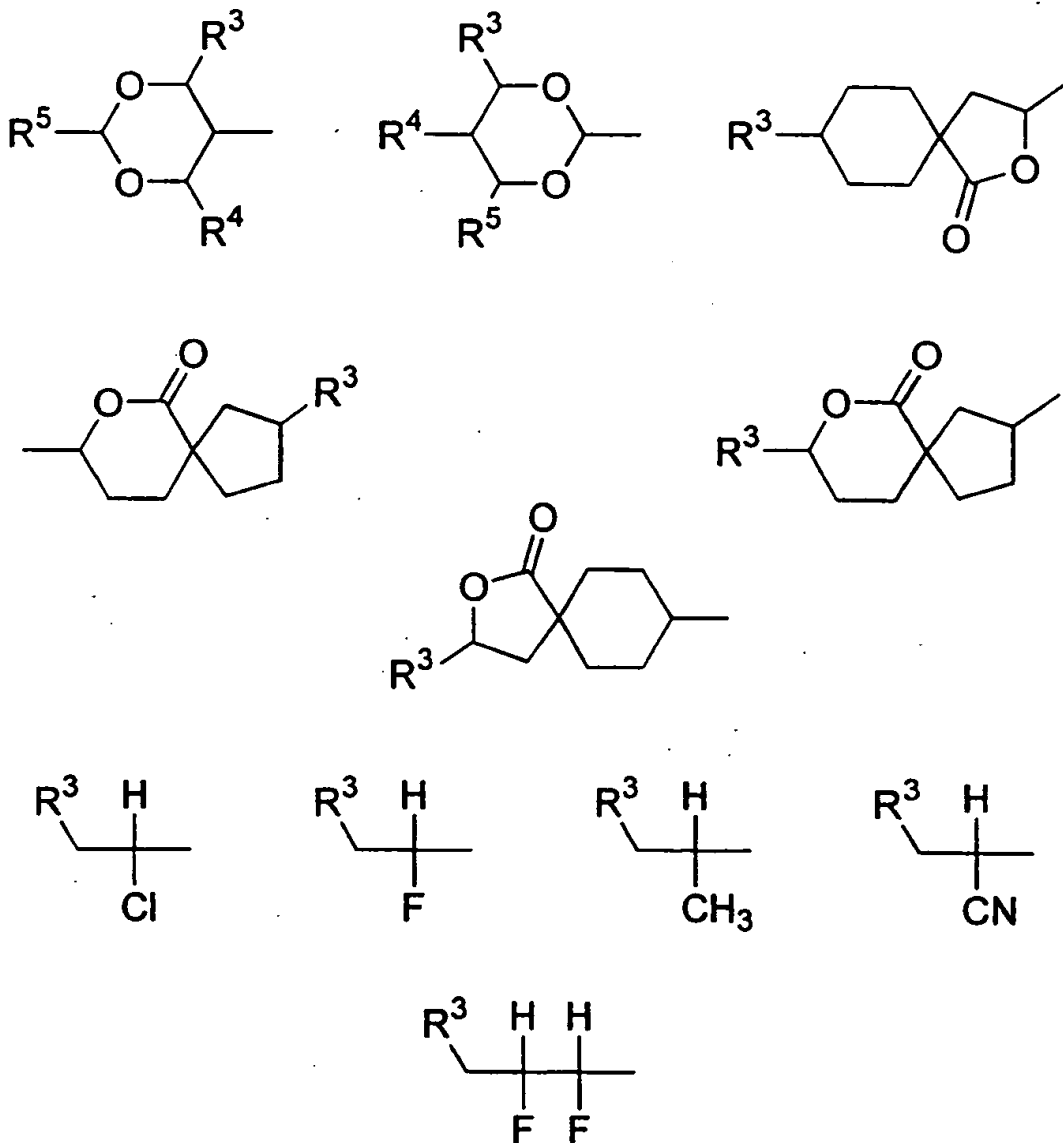
in der die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R ist

- a) Wasserstoff, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃ oder -CN,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
 - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F, CN und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
 - b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



7



5

c) $B-R_4$ R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 sind gleich oder verschieden

10

- Wasserstoff
- ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei
 - eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -

Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sein können,

c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_5-$, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind;

R_t ist

ein geradkettiger oder verzweigter teil- oder perfluorierter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 - oder CF_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können und/oder

b) eine oder mehrere CH_2 - oder CF_2 -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können;

B ist

-O-, -S-, $-(\text{CH}_2)_{m+1}-\text{O}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{m+1}-$, $-(\text{CH}_2)_{m+1}-\text{S}-$, $-\text{S}-(\text{CH}_2)_{m+1}-$, $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CO}-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{S}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CS}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{O}-\text{CS}-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{OSO}_2-(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-(\text{CH}_2)_{m+1}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{N}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})-$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})-\text{CO}-$, $-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{C}_k\text{H}_{2k+1})-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-[(\text{CH}_2)_{m+1}-\text{O}]_l-(\text{CH}_2)_n-$, $-\{[(\text{CH}_2)_{m+1}-\text{O}]_l-(\text{CH}_2)_n-$ oder eine Einfachbindung;

m, n sind gleich oder verschieden unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 15, k ist eine ganze Zahl von 0 bis 4 und l ist eine ganze Zahl von 1 bis 6, mit der Maßgabe, daß $m+n \leq 15$ ist;

M^1 , M^2 , M^3 sind gleich oder verschieden

$-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CS}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CS}-$, $-\text{CS}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{CS}-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$,

-O-CO-CH₂-CH₂-, -CH=N- oder eine Einfachbindung;

A¹, A², A³, A⁴ sind gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CH₃, C₂H₅,
5 OCH₃, CF₃, OCF₃ und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, wobei eine
oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Pyrazin-2,5-diyl, wobei
ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können,
Pyridazin-3,6-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN
ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder mehrere H-Atome durch
10 F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder
zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,4-
Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH₃ und/oder
F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-
Dithian-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl und/oder
15 CN ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F, Cl
und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F,
Cl und/oder CN ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-
Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl,
Naphtalin-1,4-diyl oder Naphtalin-1,5-diyl, wobei jeweils ein oder mehrere H-
20 Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine oder zwei
CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-
Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome
durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N
ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Indan-1-on-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl,
25 Benzothiazol-2,5-diyl, Benzoxazol-2,6-diyl, Benzoxazol-2,5-diyl, Benzofuran-
2,5-diyl, Benzofuran-2,6-diyl, 2,3-Dihydrobenzofuran-2,5-diyl, Piperazin-1,4-
diyl, Piperazin-2,5-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexylen-1,4-diyl oder 1,3-
Dioxaborinan-2,5-diyl;

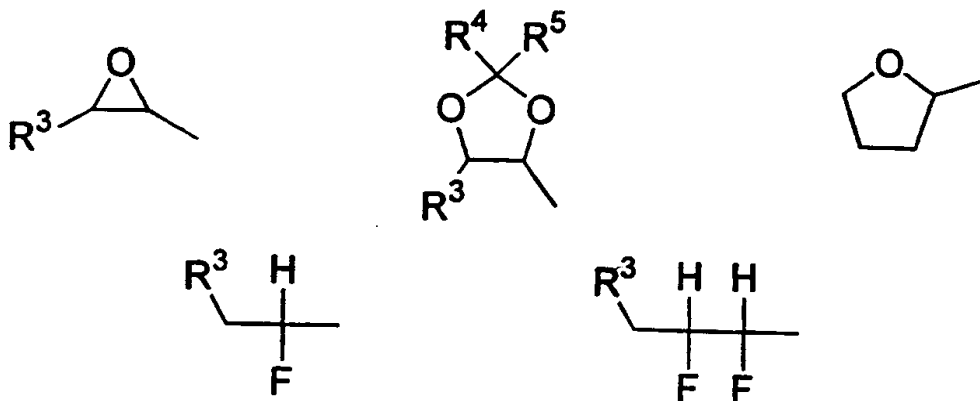
30 a, b, c sind null oder eins,

mit der Maßgabe, daß die Verbindung der Formel (I) nicht mehr als vier fünf- oder mehrgliedrige Ringsysteme enthalten darf.

Bevorzugt haben die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen:

R ist bevorzugt gleich oder verschieden

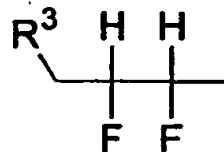
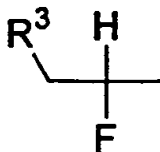
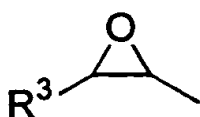
- a) Wasserstoff, -F, -OCF₃, oder -CN,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 18 C-Atomen, wobei
 - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder
 - b2) eine CH₂-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
 - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
 - b4) die terminale CH₃-Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



R ist besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) mit 1 bis 16 C-Atomen, wobei

- b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ersetzt sein können und/oder
- b2) eine CH_2 -Gruppe durch 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen ersetzt sein kann und/oder
- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder
- b4) die terminale CH_3 -Gruppe durch eine der folgenden chiralen Gruppen (optisch aktiv oder racemisch) ersetzt sein kann:



R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
- b1) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ ersetzt sein können und/oder
- b2) eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sein kann,
- c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_5-$, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff,
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom) mit 1 bis 14 C-Atomen, wobei
- b1) eine nicht terminale CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ ersetzt sein kann,

- c) R^4 und R^5 zusammen auch $-(CH_2)_4-$ oder $-(CH_2)_5-$, wenn sie an ein Oxiran-, Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, Butyrolacton- oder Valerolacton-System gebunden sind.

R_f ist bevorzugt

ein geradkettiger teil- oder perfluorierter Alkylrest mit 2 bis 18 C-Atomen, wobei

- a) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH_2- oder CF_2- Gruppen durch $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ ersetzt sein können und/oder
- b) eine CH_2- oder CF_2- Gruppe durch $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, *trans*-1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein kann.

R' ist besonders bevorzugt

ein geradkettiger perfluorierter Alkylrest mit 4 bis 16 C-Atomen, wobei

- a) eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CF_2 -Gruppen durch $-O-$ ersetzt sein können.

B ist bevorzugt

$-O-$, $-(CH_2)_{n+1}-O-$, $-O-(CH_2)_{n+1}-$, $-CO-O-(CH_2)_n-$, $-O-CO-(CH_2)_n-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-(CH_2)_{n+1}-$, $-O-[(CH_2)_{m+1}-O]_r-(CH_2)_n-$, $-[(CH_2)_{m+1}-O]_r-(CH_2)_n-$ oder eine Einfachbindung.

B ist besonders bevorzugt

$-O-$, $-O-(CH_2)_n-$, $-CO-O-(CH_2)_{n+1}-$, $-O-CO-(CH_2)_{n+1}-$, $-(CH_2)_n-$, $-O-[(CH_2)_{m+1}-O]_r-(CH_2)_n-$ oder eine Einfachbindung.

M^1 , M^2 , M^3 sind bevorzugt gleich oder verschieden

$-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-CH_2-CH_2-CO-O-$, $-O-CO-CH_2-CH_2-$ oder eine Einfachbindung.

M¹, M², M³ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂- oder eine Einfachbindung.

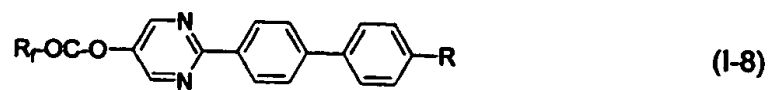
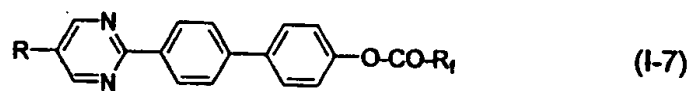
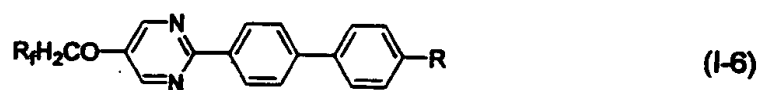
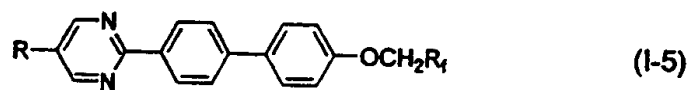
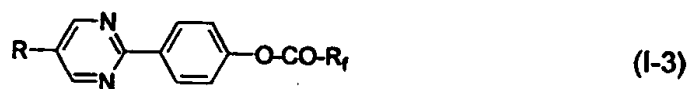
A¹, A², A³, A⁴ sind bevorzugt gleich oder verschieden

5 1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl, CH₃ und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder F ersetzt
10 sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Thiophen-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Naphthalin-2,6-diyl, wobei jeweils ein oder zwei H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können und/oder eine
15 oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein, zwei oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Indan-2,5-diyl, Benzothiazol-2,6-diyl oder Benzothiazol-2,5-diyl.

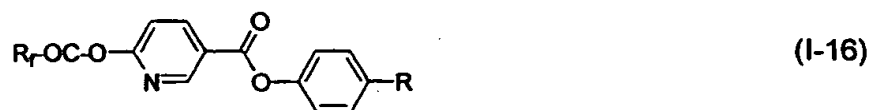
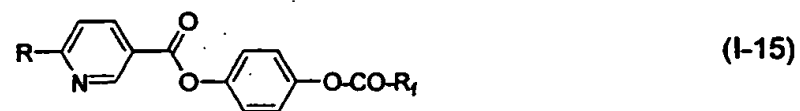
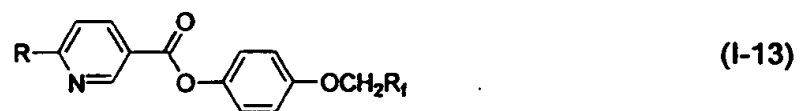
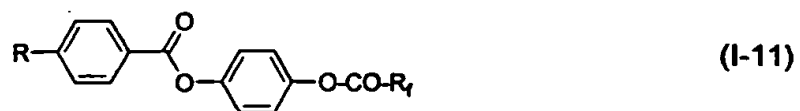
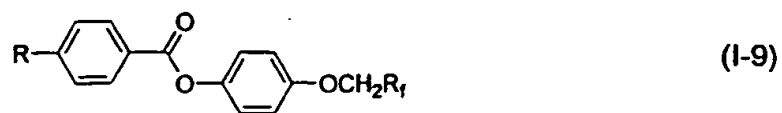
20 A¹, A², A³, A⁴ sind besonders bevorzugt gleich oder verschieden

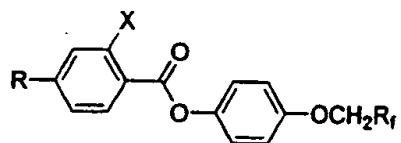
1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F, Cl und/oder CN ersetzt sein können, 1,3-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-
25 Atome durch CN und/oder F ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Phenanthren-2,7-diyl oder 9,10-Dihydrophenanthren-2,7-diyl, wobei jeweils ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können und/oder eine oder zwei CH-Gruppen durch N
30 ersetzt sein können oder Indan-2,5-diyl.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind solche der Formeln (I-1) bis (I-64):

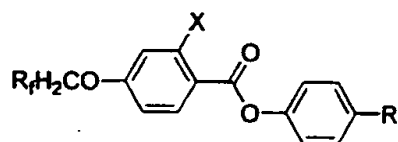


15

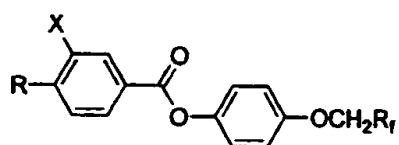




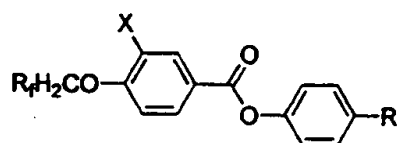
(I-17)



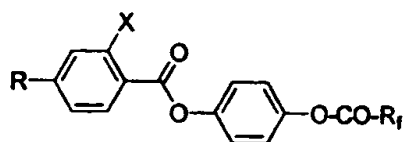
(I-18)



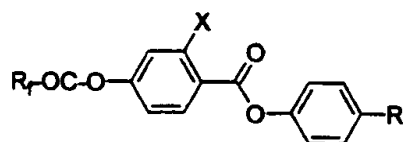
(I-19)



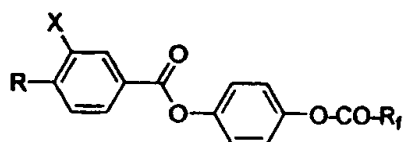
(I-20)



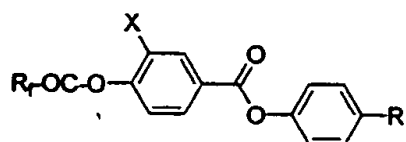
(I-21)



(I-22)

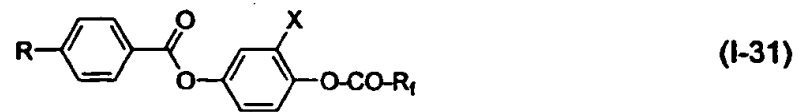
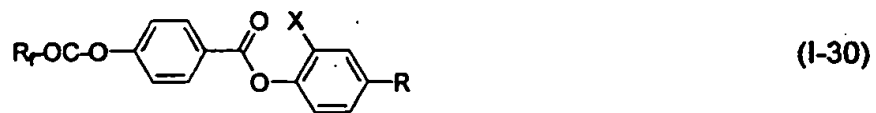
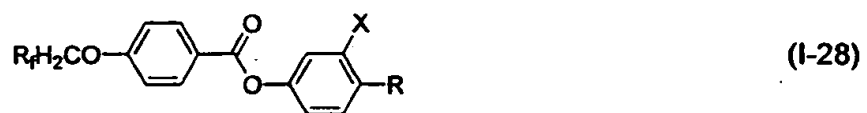
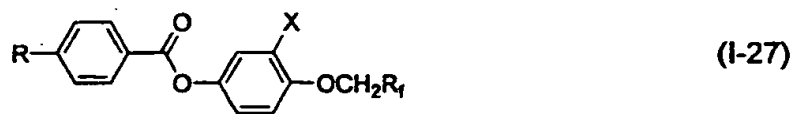
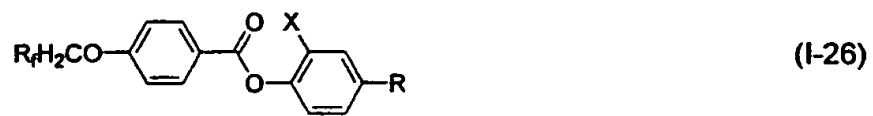
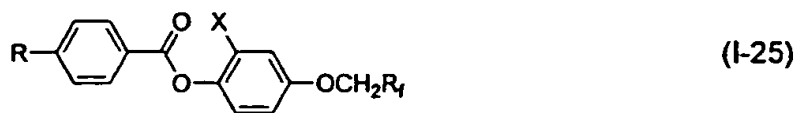


(I-23)

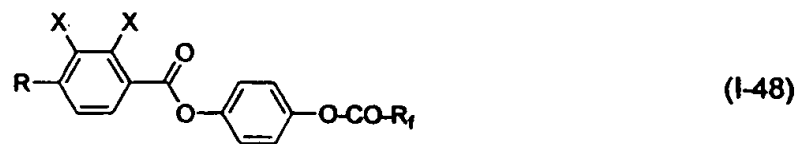
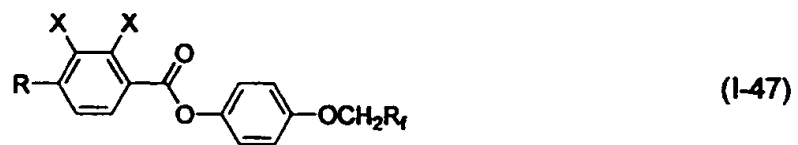
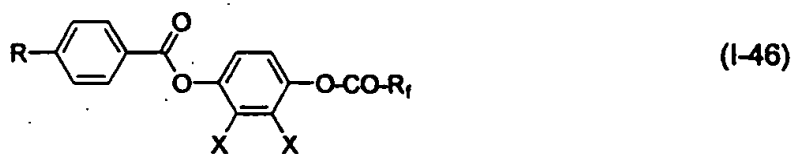
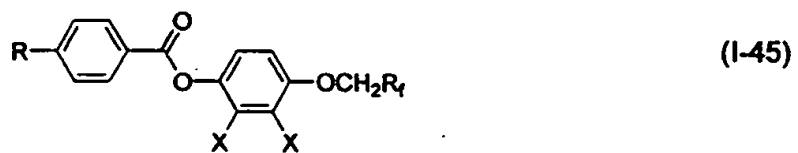
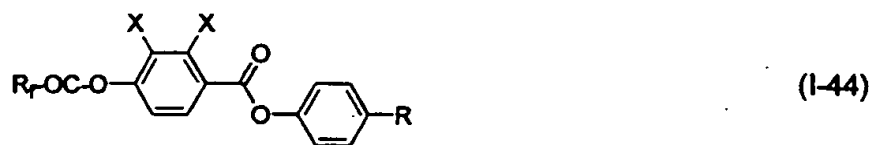
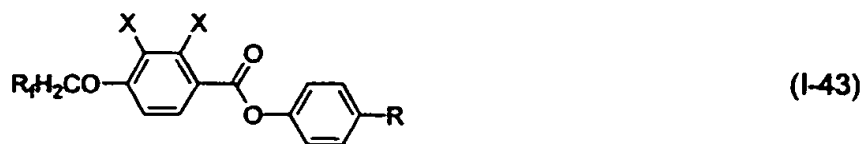
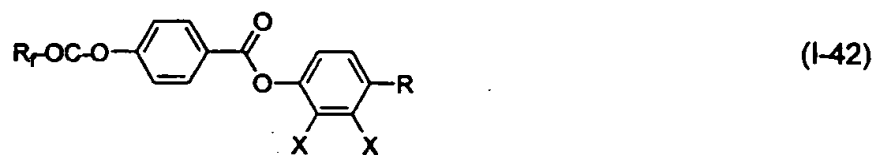
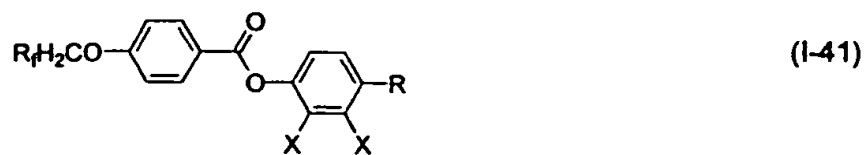


(I-24)

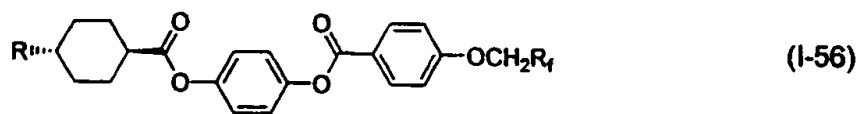
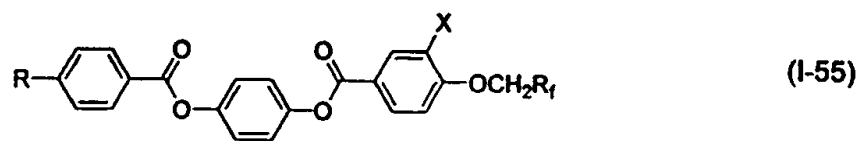
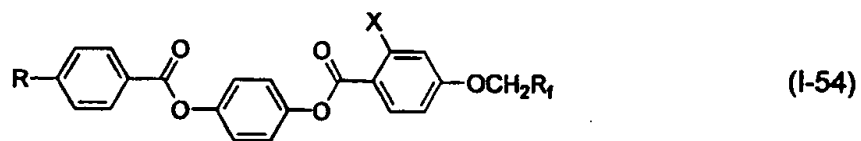
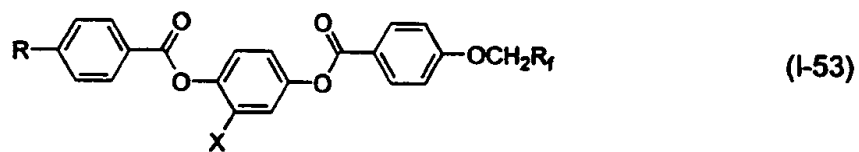
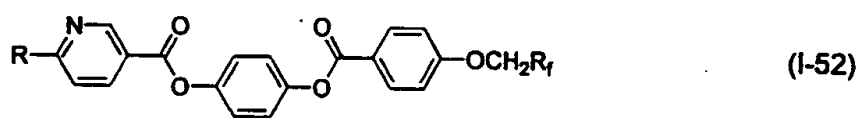
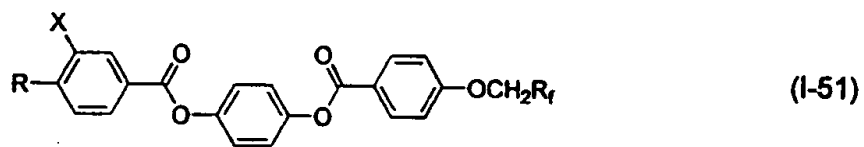
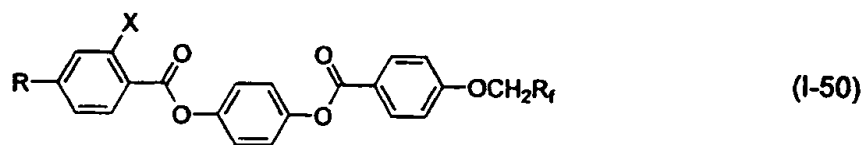
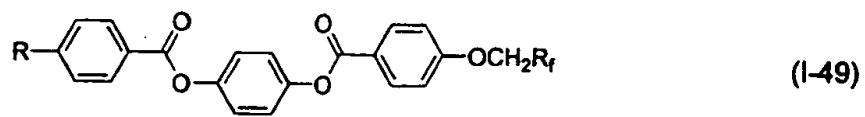
17

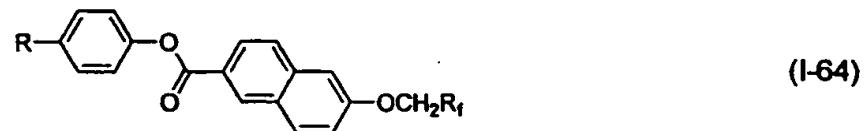
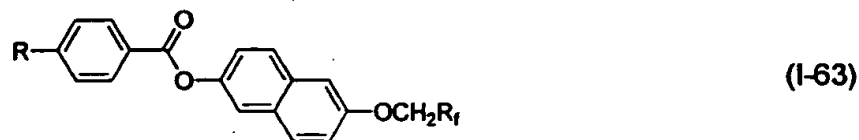
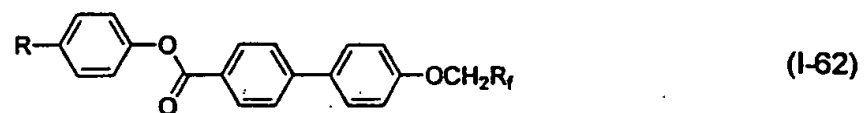
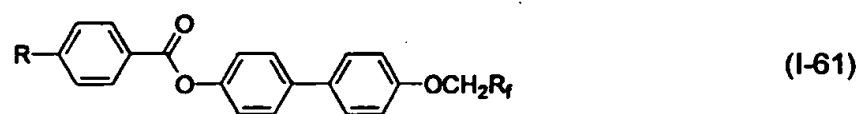
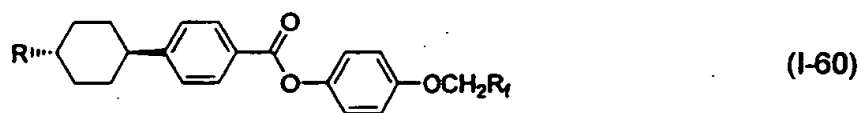
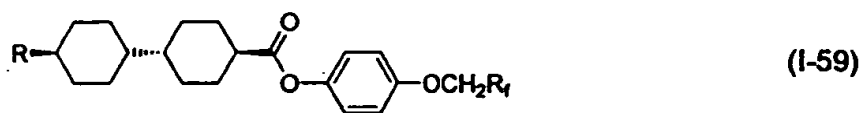
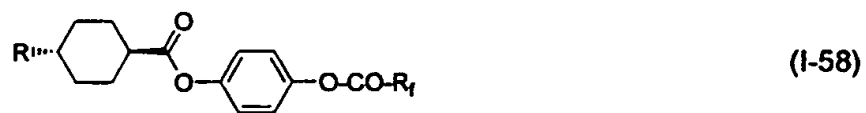
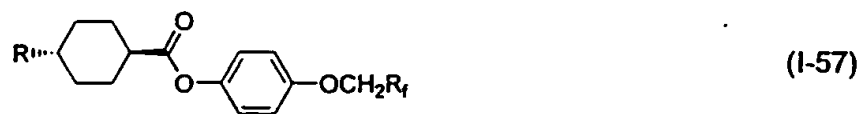






20





wobei X gleich F, Cl oder CN ist und R, R₁ die für die Formel (I) angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Die erfindungsgemäß verwendeten FLC-Mischungen bestehen aus mindestens 2,
5 vorzugsweise 3 bis 30 besonders bevorzugt 4 bis 20 Komponenten.

Davon sind im allgemeinen mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 25, besonders
bevorzugt 4 bis 20 Verbindungen der Formel (I).

Die Mischungen enthalten im allgemeinen mindestens 5, vorzugsweise mindestens
10 20, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% an einer oder mehreren
Verbindungen der Formel (I).

Arbeitsphase ist eine chiral getiltete Phase, vorzugsweise die S_c^{*}-Phase.

Vorzugsweise enthalten die Mischungen eine nicht optisch aktive Basismischung,
15 vorzugsweise in einem Anteil von > 50 %, und eine oder mehrere optisch aktive
Verbindungen (Dotierstoffe), die selbst flüssigkristallin sein können, aber nicht
flüssigkristallin sein müssen.

Vorzugsweise beträgt im Bereich der Gebrauchstemperatur, der "layer leaning"
20 Winkel, d.h. der Winkel zwischen smektischer Schichtennormale und der inneren
Glas- bzw. Kunststoffoberfläche der Trägerplatten weniger als die Hälfte des
Tiltwinkels der ferroelektrischen Flüssigkristallphase.

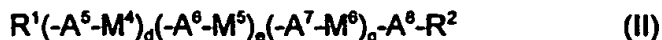
Der sogenannte "layer leaning" Winkel ist ein Maß für das Auftreten einer "chevron",
25 d.h. geknickten Lagenstruktur. Er wird definiert als der Winkel zwischen der
smektischen Schichtennormale und der inneren Substratoberfläche der
Trägerplatten des Displays. Bei einem "layer leaning" Winkel von 0°C liegt eine
"bookshelf" Anordnung vor, die eine sehr hohe Helligkeit und einen sehr hohen
Kontrast ermöglicht. Darüber hinaus entstehen keine störenden "zig-zag"
30 Defektlinien in der Flüssigkristallschicht. Je kleiner der "layer leaning" Winkel in der

hier gebrauchten Definition, desto mehr stehen die smektischen Lagen senkrecht zur Trägerplatte und desto geringer ist die Ausbildung eines "chevrans". Ist der "layer leaning" Winkel jedoch gleich dem Tiltwinkel der smektischen Phase, so bildet sich ein Knick, also ein "chevron" maximaler Ausprägung bei minimaler Helligkeit und maximaler Störung durch "zig-zag" Defektlinien aus.

Vorzugsweise bestehen die Mischungen zu mehr als 75 Gew.-% aus Verbindungen der Formel (I).

Weitere Komponenten sind vorzugsweise mesogene, insbesondere smektogene und/oder netamogene Verbindungen, besonders bevorzugt mit thermodynamisch stabilen, smektischen und/oder nematischen und/oder cholesterischen Phasen.

Ganz besonders bevorzugt als solche weiteren Komponenten sind Verbindungen der Formel (II)



in der

R^1 , R^2 gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen und Bevorzugungen wie R in Formel (I) haben, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R^1 , R^2 Wasserstoff, -F, -Cl, -CF₃, -OCF₃ oder -CN sein kann, und

M^4 , M^5 , M^6 , A^5 , A^6 , A^7 , A^8 , d, e, g gleich oder verschieden unabhängig voneinander die gleichen Bedeutungen und Bevorzugungen wie respektive M^1 , M^2 , M^3 , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , a, b, c in Formel (I) haben.

Dazu gehören z. B.:

- Derivate des Phenylpyrimidins, wie beispielsweise in WO 86/06401, US-4 874 542 beschrieben,
- metasubstituierte Sechsringaromaten, wie beispielsweise in EP-A 0 578 054 beschrieben,

- Siliziumverbindungen, wie beispielsweise in EP-A 0 355 008 beschrieben,
- mesogene Verbindungen mit nur einer Seitenkette, wie beispielsweise in EP-A 0 541 081 beschrieben,
- Hydrochinonderivate, wie beispielsweise in EP-A 0 603 786 beschrieben,
- 5 - Phenylbenzoate und Biphenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3; Liq. Cryst. 1987, 2, 63; Liq. Cryst. 1989, 5, 153 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- Thiadiazole, wie beispielsweise in EP-A 0 309 514 beschrieben,
- 10 - Biphenyle wie beispielsweise in EP 207.712 oder Adv. Liq. Cryst. Res. Appl. (Ed. Bata, L.) 3 (1980) beschrieben,
- Phenylpyridine wie beispielsweise in Ferroelectrics 1996, 180, 269 oder Liq. Cryst. 1993, 14, 1169 beschrieben,
- Benzanilide wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1987, 2, 757 oder Ferroelectrics 15 1984, 58, 81 beschrieben,
- Terphenyle wie beispielsweise in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 195, 221; PCT-WO 89/02.425 oder Ferroelectrics 1991, 114, 207 beschrieben,
- 4-Cyanocyclohexyle wie beispielsweise in Freiburger Arbeitstagung Fluessigkristalle 1986, 16, V8 beschrieben,
- 20 - 5-Alkylthiophencarbonsäureester wie beispielsweise in Butcher, J.L., Dissertation Nottingham 1991 beschrieben und
- 1,2-Diphenylethane wie beispielsweise in Liq. Cryst. 1991, 9, 253 beschrieben,

25 Als chirale, nicht racemische Dotierstoffe beispielsweise:

- optisch aktive Phenylbenzoate, wie beispielsweise bei P. Keller, Ferroelectrics 1984, 58, 3 und J. W. Goodby et al., Liquid Crystals and Ordered Fluids, Bd. 4, New York 1984 beschrieben,
- optisch aktive Oxiranether, wie beispielsweise in EP-A 0 263 437 und 30 WO-A 93/13093 beschrieben,

- optisch aktive Oxiranester, wie beispielsweise in EP-A 0 292 954 beschrieben,
- optisch aktive Dioxolanether, wie beispielsweise in EP-A 0 351 746 beschrieben,
- 5 - optisch aktive Dioxolanester, wie beispielsweise in EP-A 0 361 272 beschrieben,
- optisch aktive Tetrahydrofuran-2-carbonsäureester, wie beispielsweise in EP-A 0 355 561 beschrieben,
- optisch aktive 2-Fluoralkylether, wie beispielsweise in EP-A 0 237 007, EP-B 428 720 und US-5,051,506 beschrieben und
- 10 - optisch aktive α -Halogencarbonsäureester, wie beispielsweise in US 4,855,429 beschrieben.

Besonders bevorzugte weitere Komponenten der Formel (I) sind solche der Gruppen A bis M:

A. Phenylpyrimidinderivate der Formel (III),

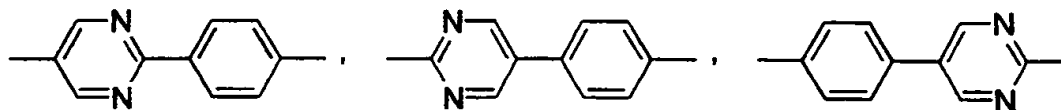


worin

20 R^1 und R^2 jeweils Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-S-, S-CO-, -CHHalogen, -CHCN- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

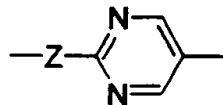
A^1 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder eine Einfachbindung, und

25 A^2



oder

26

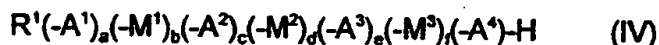


bedeutet, wobei

Z $-O-CO-$, $-CO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$ oder $-CH_2CH_2-$ bedeutet.

5

B. Verbindungen mit nur einer Seitenkette der Formel (IV),



worin bedeuten:

10

R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2- Gruppen durch $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$ oder $-Si(CH_3)_2-$ ersetzt sein können,

A^1, A^2, A^3, A^4 gleich oder verschieden

15

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F oder CN ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl,

20

M^1, M^2, M^3 gleich oder verschieden

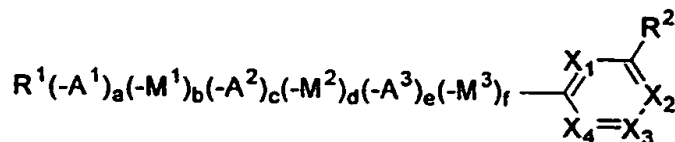
$-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2O-$, $-O-CH_2-$ oder $-CH_2CH_2-$,

a, b, c, d, e, f null oder eins,

unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

25

C. Metasubstituierte Verbindungen der Formel (V),



(V)

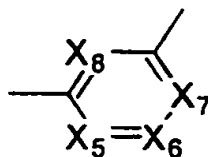
worin bedeuten:

R^1 , R^2 gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder $-Si(CH_3)_2$ - ersetzt sein können,

A^1 , A^2 , A^3 gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder $-CH_3$ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl, und A^1 auch



M^1 , M^2 , M^3 gleich oder verschieden

-O-, -CO-O-, -O-CO-, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$ oder $-CH_2-CH_2-$;

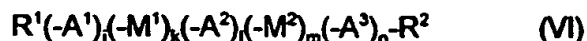
X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , X^7 , X^8

CH oder N, wobei die Zahl der N-Atome in einem Sechsring 0, 1 oder 2 beträgt,

a, b, c, d, e, f null oder eins,

unter der Bedingung, daß die Summe aus a + c + e 0, 1, 2 oder 3 ist.

D. Siliziumverbindungen der Formel (VI),



worin bedeuten:

R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

R^2 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß eine nicht an Sauerstoff gebundene CH_2 -Gruppe durch $-Si(CH_3)_2-$ ersetzt ist,

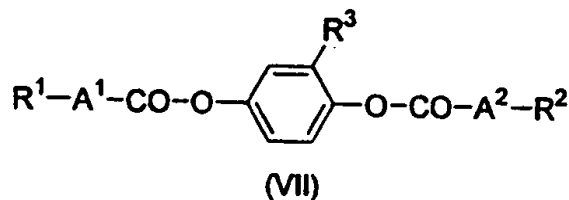
A^1, A^2, A^3 gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können oder (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M^1, M^2 gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$,

i, k, l, m, n null oder 1, mit der Maßgabe, daß $i + l + n$ gleich 2 oder 3 ist.

E. Hydrochinonderivate der Formel (VII),



worin bedeuten:

R^1, R^2 gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bzw. 3 bis 16, vorzugsweise 1 bzw. 3 bis 10 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-,

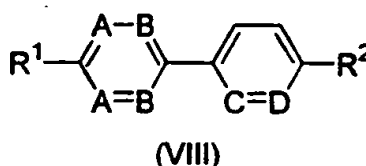
-O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, vorzugsweise -O-, -O-CO-, -CO-O- ersetzt sein können,

R^3 -CH₃, -CF₃ oder -C₂H₅, vorzugsweise -CH₃ oder -CF₃,

A^1, A^2 gleich oder verschieden

1,4-Phylen, trans-1,4-Cyclohexylen, vorzugsweise 1,4-Phylen.

F. Pyridylpyrimidine der Formel (VIII),



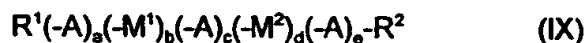
worin bedeuten:

A gleich N und B gleich CH oder A gleich CH und B gleich N, C gleich N und D gleich CH oder C gleich CH und D gleich N, wobei eine oder zwei CH-Gruppen durch CF-Gruppen ersetzt sein können,

R^1, R^2 gleich oder verschieden,

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können.

G. Phenylbenzoate der Formel (IX),



wobei bedeuten:

R^1, R^2 gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht

terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder
-O-CO-O- ersetzt sein können,

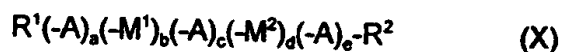
A gleich 1,4-Phenylen,

M¹, M² gleich oder verschieden -CO-O-, -O-CO-,

a, b, c, d, e null oder eins,

unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

H. Optisch aktive Phenylbenzoate der Formel (X),



wobei bedeuten:

R¹, R² gleich oder verschieden

ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22
C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht
terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder
-O-CO-O- ersetzt sein können, und worin wenigstens einer der Reste
R¹, R² eine verzweigte, optisch aktive Alkylgruppe ist,

A gleich 1,4-Phenylen,

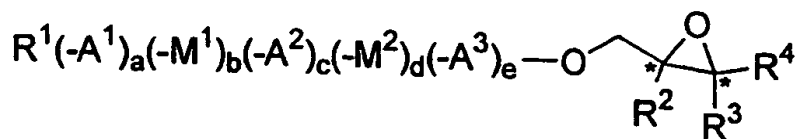
M¹, M² gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO- oder eine Einfachbindung,

a, b, c, d, e null oder eins,

unter der Bedingung, daß a + c + e = 2 oder 3 und b + d = 1 oder 2 ist.

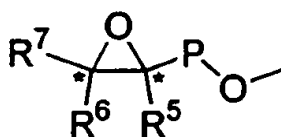
I. Optisch aktive Oxiranether der Formel (XI)



(XI)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- * ein chirales Zentrum
- R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, oder die nachfolgende, optisch aktive Gruppe,



R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

P -CH₂- oder -CO-,

A¹, A², A³ sind gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

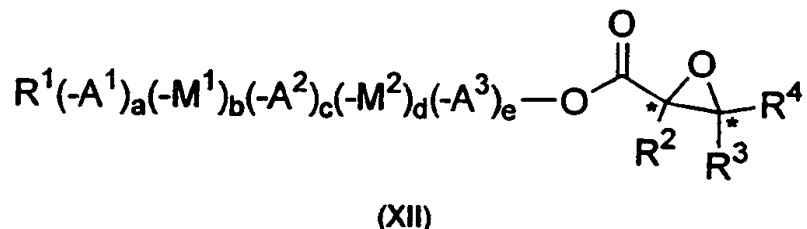
M¹, M² gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-;

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings oder der Oxiranringe können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

J. Optisch aktive Oxiranester der Formel (XII),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

* ein chirales Zentrum

R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder $-Si(CH_3)_2-$ ersetzt sein können,

R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

A^1 , A^2 , A^3 gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome jeweils durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

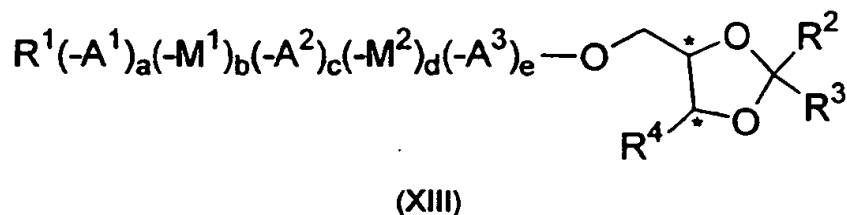
M^1 , M^2 gleich oder verschieden

-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Die asymmetrischen C-Atome des Oxiranrings können gleich oder verschieden R oder S konfiguriert sein.

K. Optisch aktive Dioxolanether der Formel (XIII),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

* ein chirales Zentrum

R^1 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 22 bzw. 3 bis 22 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte und nicht terminale CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder $-Si(CH_3)_2-$ ersetzt sein können,

R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden

Wasserstoff, ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 10 C-Atomen oder ein Alkenylrest mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei R^2 und R^3 zusammen auch $-(CH_2)_5-$ sein können,

A^1, A^2, A^3 gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder $-CH_3$ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

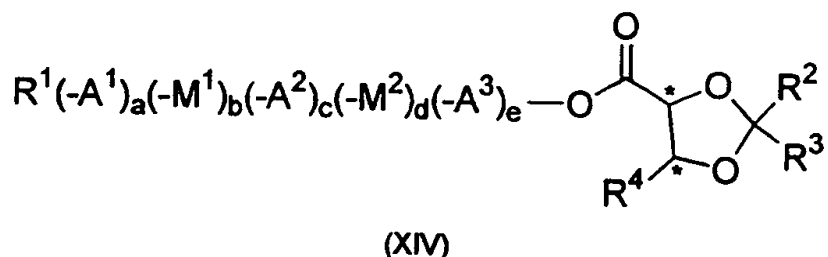
M^1, M^2 gleich oder verschieden

$-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$,

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

L. Optisch aktive Dioxolanester der Formel (XIV),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

* ein chirales Zentrum

R¹ ein geradkettiger oder verzweigter Alkyrest mit 1 bis 16 bzw. 3 bis 16 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht terminale CH₂ Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein können,

R², R³, R⁴ gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 10 bzw. 2 bis 10 C-Atomen, wobei R² und R³ zusammen auch -(CH₂)₅- sein können,

A¹, A², A³ sind gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyridin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, Pyrimidin-2,5-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch F ersetzt sein können, trans-1,4-Cyclohexylen, wobei ein oder zwei H-Atome durch -CN und/oder -CH₃ ersetzt sein können, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl,

M¹, M² gleich oder verschieden

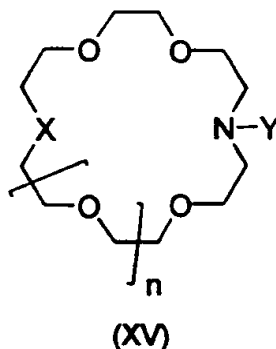
-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH₂-CH₂-,

a, b, c, d, e null oder eins.

Asymmetrische C-Atome des Dioxolanrings können, gleich oder verschieden, R oder S konfiguriert sein.

35

M. Makrocyclische Verbindungen der Formel (XV),



mit

$n : 0, 1$

$Y : -CO-(t\text{-Butyl}), -CO-(\text{Adamantyl}), -CO\text{-Alkyl}$

$X : -O-, -N(Y)-$.

Die Herstellung der Flüssigkristallkomponenten der Formel (I) bis (XV) erfolgt nach an sich bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie sie beispielsweise in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart oder auch den zitierten Schriften beschrieben werden.

Insbesondere wird die Herstellung von Verbindungen der Formel (I) z. B.

beschrieben in E. P. Janulis et al., *Ferroelectrics* 1988, 85, 375-384; H. T. Nguyen et al., *Liq. Cryst.* 1991, 10, 389; S. Misaki et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981, 66, 123-132; L. M. Yagupolski et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1980, 56 (Letters), 209-215; A. V. Ivashchenko et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981, 67, 235-240; H. Liu, H. Nohira, *Liq. Cryst.* 1996, 20, 581-586; *ibid.* 1997, 22, 217-222; EP-B 255 236; WO 91/00897; WO 93/22396; WO 96/15092.

Die Herstellung der Mischung kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Das erfindungsgemäße Display enthält Polarisatoren, Elektroden, z. B. aus Indium-Zinn-Oxid, Substrate aus Kunststoff oder dünnem Glas, die mit einer

Orientierungsschicht und möglicherweise weiteren Funktionsschichten (Passivierungs-, Diffusionssperr-, Isolations-, Antireflex- usw. Schichten) versehen sind, einer Flüssigkristallschicht und aktiven Dünnschichtelementen. Letztere umfaßt die möglichen Typen aSi-TFT, pSi-TFT, Dioden, Metall-Insulator-Metall (MIM) Elemente. Das erfindungsgemäße Display kann auch vom Typ in-plane switching-LCD, AM-ECB oder ein ähnlich arbeitendes active matrix Flüssigkristalldisplay sein. (siehe z. B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-3/22, SID International Symposium 1997, Boston, USA; B. B. Bahadur, Liquid Crystals Application and Uses, Vol. 1, pp. 410, World Scientific Publishing, 1990; E. Lüder, Recent Progress of AMLCD's, Proceedings of the 15th international display research conference, 1995, p.9 -p.12).

Darüber hinaus können solche Displays vorteilhaft Elektrodenabstände von mehr als 1,5 μm , insbesondere von mehr als 1,8 μm aufweisen und lassen sich dennoch bei niedrigen Spannungen unterhalb von 30 Volt schalten. Der im Vergleich zu den bisher zitierten FLC -Displays große Elektrodenabstand ermöglicht eine hohe Ausbeute bei der Fertigung.

Die Ansteuerung des erfindungsgemäßen Displays kann wie in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben erfolgen (siehe z.B. C. Prince, Seminar Lecture Notes, Volume I, p. M-3/3-M-3/22, SID International Symposium 1997, Boston, USA oder T. Tsukuda, siehe oben).

Entscheidend für die elektro-optischen Eigenschaften und Speichereigenschaften des Displays ist die ca. 1-3 μm dicke FLC-Schicht, deren Schichtdicke, vorzugsweise durch Abstandshalter festgelegt wird. Diese Abstandshalter können eingemischte Teilchen, wie Kugeln, oder auch strukturierte Säulen im Displayinneren sein.

Die gesamte, üblicherweise mit einem Kleberahmen verschlossene Zelle kann elektrisch, beispielsweise durch Löten, Bonden, Pressen o.ä. kontaktiert werden.

Der elektrooptische Effekt, der vorzugsweise auf der Doppelbrechung des FLC Materials oder auf der anisotropen Absorption eines eingemischten dichroitischen Farbstoffs beruht, wird zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren (Polarisationsfolien) bzw. einem Polarisator ('guest-host' Modus, reflektiver Modus) sichtbar.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen FLC-Displays kann nach grundsätzlich bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise bei Tsukuda beschrieben sind.

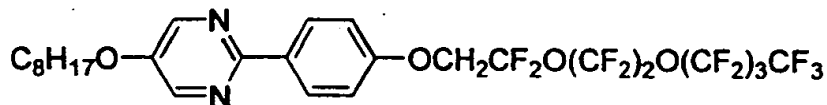
Auf die in dieser Anmeldung zitierten Literaturstellen wird ausdrücklich Bezug genommen; sie sind durch Zitat Bestandteil der Beschreibung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Beispiele

Beispiel 1:

Synthese von 2-{4-[2,2-Difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-5-octyloxypyrimidin



Eine Suspension von Natriumhydrid in trockenem Dimethylformamid wird vorgelegt und bei 0°C eine Lösung von 2-{4-[2,2-Difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethoxy]-phenyl}-pyrimidin-5-ol (erhalten durch Williamson-

Veretherung von 5-Benzoyloxy-2-(4-hydroxyphenyl)-pyrimidin mit Toluol-4-sulfonsäure-2,2-difluor-2-(1,1,2,2-tetrafluor-2-nonafluorbutyloxy-ethoxy)-ethylester und anschließender Hydrierung) im gleichen Lösemittel zugetropft. Man rührt bei Raumtemperatur, bis die Gasentwicklung beendet ist und tropft anschließend die äquivalente Menge 1-Bromooctan zu. Es wird 4-6 h auf ca. 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen gibt man die Reaktionsmischung auf Eiswasser und extrahiert mehrmals mit Dichlormethan. Die vereinigten org. Extrakte werden mit ges.

Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel und durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

Phasenübergänge (in °C): X 45 S_c 81 S_A 94 I.

Beispiel 2: Mischungsbeispiel

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_4\text{F}_9$	0,41
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_4\text{F}_9$	1,25
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_3$	0,41
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{F}_5$	4,5

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_4\text{F}_9$	0,41
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_6\text{F}_{13}$	0,41
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_4\text{F}_9$	4,91
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_4\text{F}_9$	13,5
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_6\text{F}_{13}$	5,8
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_4\text{F}_9$	9,2
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_4\text{F}_9$	13,5
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_4\text{F}_9$	4,5
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_6\text{F}_{13}$	13,5

Komponente	Gewichtsanteil [%]
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_4\text{F}_9$	8,9
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_4\text{F}_9$	4,5
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OC}_4\text{F}_9$	4,4
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6,6
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$	3,3

Patentansprüche:

1. Ferroelektrische Aktivmatrix-Flüssigkristalldisplay, enthaltend einen
ferroelektrischen Flüssigkristall, der eine "spontaneous-bookshelf"-Geometrie
5 ausbildet.
2. Ferroelektrische Aktivmatrix-Flüssigkristallanzeige mit einem ferroelektrischen
Flüssigkristall, wobei der Flüssigkristall eine oder mehrere mesogene Verbindungen
enthält und wobei diese mesogenen Verbindungen eine Kernstruktur aus zwei oder
10 mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten enthalten, dadurch
gekennzeichnet, daß mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil-
oder perfluorierte Seitenkette aufweist.
3. Verwendung eines ferroelektrischen Flüssigkristalls, der eine "spontaneous-
15 bookshelf"-Geometric ausbildet, in Aktivmatrix-Displays.
4. Verwendung eines ferroelektrischen Flüssigkristalls, der eine oder mehrere
mesogene Verbindungen enthält, wobei diese mesogenen Verbindungen eine
Kernstruktur aus zwei oder mehr Ringverbindungen und eine oder zwei Seitenketten
20 enthalten und wobei mindestens eine mesogene Verbindung mindestens eine teil-
oder perfluorierte Seitenkette aufweist, in Aktivmatrix-Displays.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 98/04548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K19/02 C09K19/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 15092 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23 May 1996 see page 4, line 6 - line 14 see page 7, line 5 - page 9, line 47 see page 11, line 26 - line 37 see page 88, line 5 - page 89, line 5	1-4
Y	EP 0 717 305 A (CANON KK) 19 June 1996 see column 2, line 1 - line 10	1-4
Y	EP 0 694 599 A (CANON KK) 31 January 1996 see page 2, line 27 - line 42 see page 3, line 4 - line 33 see page 4, line 19 - page 18, line 15	1-4
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1998

Date of mailing of the international search report

30/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04548

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 592 092 A (FUJITSU LTD ;MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP); SANYO CHEMICAL IND LTD) 13 April 1994 see page 2, line 1 - line 3 see page 9, line 36 - line 40</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/EP 98/04548

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9615092 A	23-05-1996	US 5482650 A CA 2205170 A CN 1166823 A EP 0792255 A JP 10508845 T	09-01-1996 23-05-1996 03-12-1997 03-09-1997 02-09-1998
EP 0717305 A	19-06-1996	JP 5002376 A AT 150570 T CA 2049624 A CA 2049624 C CA 2153707 A DE 69125228 D DE 69125228 T EP 0473058 A ES 2098286 T US 5479283 A US 5396352 A	08-01-1993 15-04-1997 23-02-1992 05-09-1995 23-02-1992 24-04-1997 28-08-1997 04-03-1992 01-05-1993 26-12-1995 07-03-1995
EP 0694599 A	31-01-1996	JP 8092560 A US 5641427 A	09-04-1996 24-06-1997
EP 0592092 A	13-04-1994	JP 6122875 A DE 69309836 D DE 69309836 T US 5348685 A	06-05-1994 22-05-1997 24-07-1997 20-09-1994

PCT/EP 98/04548

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

IPK 6 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>WO 96 15092 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23. Mai 1996 siehe Seite 4, Zeile 6 - Zeile 14 siehe Seite 7, Zeile 5 - Seite 9, Zeile 47 siehe Seite 11, Zeile 26 - Zeile 37 siehe Seite 88, Zeile 5 - Seite 89, Zeile 5</p>	1-4
Y	<p>EP 0 717 305 A (CANON KK) 19. Juni 1996 siehe Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 10</p>	1-4
Y	<p>EP 0 694 599 A (CANON KK) 31. Januar 1996 siehe Seite 2, Zeile 27 - Zeile 42 siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 33 siehe Seite 4, Zeile 19 - Seite 18, Zeile 15</p>	1-4
	-/-	

X Siehe Anhang Patentfamilie

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

30/11/1998

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04548

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 592 092 A (FUJITSU LTD ;MITSUI TOATSU CHEMICALS (JP); SANYO CHEMICAL IND LTD) 13. April 1994 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 3 siehe Seite 9, Zeile 36 - Zeile 40 -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04548

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9615092 A	23-05-1996	US 5482650 A CA 2205170 A CN 1166823 A EP 0792255 A JP 10508845 T	09-01-1996 23-05-1996 03-12-1997 03-09-1997 02-09-1998
EP 0717305 A	19-06-1996	JP 5002376 A AT 150570 T CA 2049624 A CA 2049624 C CA 2153707 A DE 69125228 D DE 69125228 T EP 0473058 A ES 2098286 T US 5479283 A US 5396352 A	08-01-1993 15-04-1997 23-02-1992 05-09-1995 23-02-1992 24-04-1997 28-08-1997 04-03-1992 01-05-1993 26-12-1995 07-03-1995
EP 0694599 A	31-01-1996	JP 8092560 A US 5641427 A	09-04-1996 24-06-1997
EP 0592092 A	13-04-1994	JP 6122875 A DE 69309836 D DE 69309836 T US 5348685 A	06-05-1994 22-05-1997 24-07-1997 20-09-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)